ÜBER DIE EINWIRKUNG EINIGER ANORGANISCHEN CHLORIDE AUF PHENYLHYDRAZIN.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER DOCTORWÜRDE

DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FACULTÆT DER UNIVERSITÆT ROSTOCK

VORGELEGT VON

FRITZ OSTER

AUS

BURTSCHEID/AACHEN.

WÜRZBURG.
PAUL SCHEINER'S BUCHDRUCKEREI.
1890.

Referent: Professor Dr. Michaelis.

SEINEN

TEUREN ELTERN

IN

LIEBE UND DANKBARKEIT

GEWIDMET.

Vorliegende Arbeit wurde im organischen Laboratorium der technischen Hochschule zu Aachen ausgeführt.

Mit Freuden komme ich der angenehmen Pflicht nach, an dieser Stelle meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. *Michaelis* für sein liebenswürdiges Entgegenkommen, sowie für das grosse Interesse, welches er mir gezeigt, meinen herzlichsten Dank zu sagen.

Das von *E. Fischer* im Jahre 1875 entdeckte Phenylhydrazin hat in neuerer Zeit sowohl für die Wissenschaft als für die Technik erhöhtes Interesse gewonnen.

Für die Technik ist es vorläufig das Tartrazin und das Antipyrin, welche das Phenylhydrazin so wichtig machen.

In wissenschaftlicher Hinsicht hat in letzter Zeit das Phenylhydrazin durch seine grosse Reaktionsfähigkeit Anlass zur Entdeckung wichtiger und interessanter Verbindungen gegeben.

Theoretisch betrachtet leitet es sich von dem erst in jüngster Zeit durch *Curtius* entdeckten und frei dargestellten Diamid oder Hydrazin

$$H_2N{=}NH_2$$

ab, als dessen Phenylverbindung es sich betrachten lässt. Den Untersuchungen *E. Fischer*'s ist es vor allem zu danken, dass die Zahl der Verbindungen dieser Körperklasse so gewachsen ist, dass dieses Gebiet an Mannigfaltigkeit der Erscheinungen wohl kaum von einem anderen Kapitel der organischen Chemie übertroffen wird. Der Grund hierfür ist in erster Linie in der grossen Reaktionsfähigkeit des Phenylhydrazins und seiner Homologen zu suchen.

Die Wasserstoffatome der Amid- und Imidgruppe lassen sich durch Alkohol und Säureradikole ersetzen, und so entsteht die grosse Körperklasse der sekundären, symetrischen und unsymetrischen Hydrazine, während die der tertiären weniger bekannt ist. Für erstere ist das Verhalten gegen Oxydationsmittel besonders charakteristisch. Behandelt man die symetrischen Hydrazine mit Quecksilberoxyd oder Eisenchlorid so erhält man Azokörper, während die unsymetrischen durch dieselben in Tetrazone übergeführt werden. Es gibt also

$C_6 H_5 CH_3N - NH_2$ ein Tetrazon

und zwar

$C_6 H_5 CH_3 N.N : N.N.CH_3 C_6 H_5$

während

$C_6 H_5 NH NHCH_3$ einen Azokörper

bildet.

Das Phenylhydrazin selbst wird durch Oxydationsmittel weitgehender verändert. Gegen Reduktionsmittel ist dasselbe ebenso wie obengenannte Substitutionsprodukte beständiger. Erst bei anhaltendem Erhitzen mit Zinkstaub und concentrirter Salzsäure zerfällt es in Ammoniak und Anilin. Natrium wirkt auf dasselbe ein nach der Gleichung:

$3\ C_6 H_5 NH - NH_2 + 2\ Na =$

$2\ C_6 H_5 NNa - NH_2 + C_6 H_5 NH_2 + NH_3.$

Von grosser Bedeutung ist das Verhalten des Phenylhydrazins gegen Aldehyde, Ketone und Ketonsäuren, also gegen die Verbindungen, welche ein mit Wasserstoff, Alkyl oder Karboxyl verbundenes Karbonyl enthalten.

Mit diesen bildet es indem der Sauerstoff der Karbonylgruppe mit den beiden Wasserstoffatomen der Amidgruppe als Wasser austritt, flüssige oder, wenn

feste, beständige, gut krystallisierte Verbindungen, denen *E. Fischer* den Namen Hydrazone beilegte, und welche auch zur Charakterisierung dieser Aldehyde und Ketone dienen können.

Für diese Hydrazone sind zwei Constitutionsformeln denkbar. Nach der einen würde der Aldehyd-Sauerstoff mit den beiden Wasserstoffatomen des Amids, nach der anderen mit einem Wasserstoffatom des Amids und dem des Imids ausgetreten sein. Durch Professor *A. Michaelis* und *B. Philips* wurde an der Hand von Benzylidenbenzylphenylhydrazin bewiesen, dass erste Auffassung die richtige ist, also dem Hydrazon die Formel:

$$C_6 H_5 HN . NCHR$$

und nicht

$$C_6 H_5 N{-}NH$$
$$\diagdown\!\diagup$$
$$CHR$$

zukommt.

Analoge Verbindungen bildet das Phenylhydrazin mit den Keton-Säuren so z. B. der Brenztraubensäure entsprechend der Formel:

$$CH_3C (HN_2 . C_6 H_5) COOH.$$

Während Hydrazone dieser Art nun schon längere Zeit bekannt waren, sind solche mit anorganischen Radikalen erst seit kurzer Zeit entdeckt. Der erste Repräsentant derselben ist das von *A. Michaelis* dargestellte Thionylphenylhydrazon:

$$C_6 H_5 NH . N : SO$$

das sich als das Hydrazon der schwefligen Säure betrachten lässt. Letztere Verbindung, der in freiem Zustande die Formel $H SO_2 . OH$ zukommen würde, lässt sich nämlich ähnlich wie die Ameisensäure $H . CO . OH$ als eine Aldehydsäure betrachten indem sie der Schwefel-

säure gegenüber in demselben Verhältnis steht, wie ein Aldehyd zu einer Säure.

Schweflige Säure: $H\,SO_2\,OH$

verhält sich zur

Schwefelsäure $HO\,SO_2\,OH$

wie Acetaldehyd $H\,CO\,CH_3$

zur Essigsäure $HO\,CO\,CH_3$.

Das Hydrazon der schwefligen Säure musste also die Zusammensetzung

$$C_6H_5NH.N:SO\begin{matrix}H\\OH\end{matrix}$$

besitzen. Ähnlich wie die schweflige Säure, aber nicht als solche, sondern nur als Anhydroverbindung: SO_2 besteht, so kennt man auch statt dieser Verbindung nur dieselbe „$-H_2O$“ d. h. oben genanntes Thionylhydrazon hat die Formel:

$$C_6H_5NH.N:SO.$$

Diese Verbindung erhielt *A. Michaelis* durch Einwirkung von $SOCl_2$ auf Phenylhydrazin:

$$3\,C_6H_5NH\,NH_2 + SOCl_2 = C_6H_5NH\,N:SO + 2\,C_6H_5NH\,NH_2,HCl$$

als eine schöne krystallisierte Substanz, die von Wasser wenig angegriffen wurde, dagegen mit Alkalien sehr leicht in Schwefeldioxyd und Phenylhydrazin zerfiel. Später fand derselbe in Gemeinschaft mit *Ruhl*, dass dasselbe auch ganz entsprechend den organischen Hydrazonen aus der unorganischen Aldehydsäure und Phenylhydrazin entsteht, indem man Schwefeldioxyd auf eine warme Lösung von Phenylhydrazin in Benzol einwirken lässt.

$$C_6H_5NH\,NH_2 + SO_2 = C_6H_5NH\,NSO + H_2O.$$

Ausser der schwefligen Säure gibt es in der anorganischen Chemie noch eine Reihe von Säuren, welche

eine den Aldehydsäuren ähnliche Constitution besitzen. Zu den wichtigsten derselben gehören die

phorphorige Säure $H\,PO\,(OH)_2$

unterphosphorige „ $H_2\,PO\,OH$.

Herr Professor *A. Michaelis* veranlasste mich nun zu versuchen, ob sich durch Einwirkung von Phosphorchlorür, also dem der phosphorigen Säure entsprechenden Chlorid, auf Phenylhydrazin, das entsprechende Hydrazon erhalten lasse. Dies mit der phosphorigen Säure, analog der Einwirkung der schwefligen Säure zu versuchen, war aussichtslos, da die Affinität des Phosphors zum Sauerstoff eine so grosse ist, dass durch die Einwirkung obiger Säure nur Salze entstehen können. Im Anschluss hieran studierte ich dann die Einwirkung einiger anderer anorganischen Chloride auf Phenylhydrazin, um festzustellen, welche Hydrazone und welche Hydrazide bilden. Unter letzteren sind die Verbindungen des Phenylhydrazins mit Säureradikalen zu verstehen, welche sich so bilden, dass das Hydroxyl des Carboxyls mit einem „H“ des Amids als Wasser austritt z. B.

$$C_6\,H_5\,NH\,NH_2 + CH_3\,COOH =$$
$$C_6\,H_5\,NH\,NH\,.\,COCH_3 + H_2\,O.$$

Nachstehend beschreibe ich die angestellten Versuche.

Einwirkung von Phosphorchlorür auf Phenylhydrazin.

Lässt man auf Phenylhydrazin Phosphorchlorür einwirken, so erhält man unter explosionsartigen Erscheinungen und grosser Wärmeentwicklung eine krystallinisch erstarrende Masse. Um diese Einwirkung

zu mässigen, wurden beide Verbindungen im Verhältnis von 1:5 mit wasserfreiem Äther verdünnt und das Gemisch von Äther und Phosphorchlorür zu dem stark abgekühlten Gemisch von Äther und Phenylhydrazin langsam zugesetzt.

Je nachdem eine dem aus Thionylchlorid und Phenylhydrazin gewonnenen Thionylphenylhydrazon ähnliche Verbindung oder ein Hydrazid entstand, konnten vier oder sechs Molecüle Phenylhydrazin einwirken. Ich setzte zunächst letzteres voraus, in der Erwartung also, dass sich ein Körper von der Formel

$$\begin{array}{l} C_6H_5\,NH\,NH \searrow \\ C_6H_5\,NH\,NH - P \\ C_6H_5\,NH\,NH \nearrow \end{array}$$

bilden würde und wandte daher sechs Molecüle Phenylhydrazin auf ein Molecüle Phosphorchlorür an. Eine Probe abfiltrirten Äthers enthielt nur freies Phenylhydrazin; es wurde daher der Äther von dem Einwirkungsprodukt abdestillirt und die zurückbleibende Masse mit Wasser erwärmt. Dabei ging salzsaures Phenylhydrazin in Lösung, während eine braune, in heissem Wasser zähe, in kaltem hart zerreibliche Masse zurückblieb. Dieselbe wurde so lange mit kaltem Wasser ausgewaschen, bis das Filtrat keine Chlorreaktion mehr ergab. Das getrocknete Pulver löste sich in Alkohol, Essigester und Chloroform, krystallisierte jedoch nicht aus denselben, sondern kam als zähe Masse wieder heraus. Dagegen wurde es aus seiner Chloroformlösung durch Petroleumäther als weisses Pulver gefällt, welches jedoch leicht wieder zäh wurde, aber durch Reiben mit Petroleumäther stets wieder in ein feines Pulver überging. Die Analyse des letzteren machte es wahrscheinlich, dass ein sauerstoffhaltiger Körper vor-

liegen müsse, welcher also nur entstanden sein konnte durch das nachträgliche Behandeln der Verbindung mit Wasser. Bei einer nochmals vorgenommenen Darstellung wurde die sich bildende weisse Masse statt mit Wasser mit Chloroform behandelt und zwar mit diesem längere Zeit am Rückflusskühler erwärmt. Aus dem filtrirten Chloroform schied sich durch Versetzen mit Petroleumäther eine zähe Masse aus, die auch nach längerem Reiben mit diesem nicht fest zu erhalten war. Benetzte man dieselbe dagegen mit Wasser, so überzog sie sich bereits nach kurzer Zeit mit einer harten, weissen Schicht. Ich übergoss dieselbe daher mit Wasser und liess zwölf Stunden stehen, nach welcher Zeit sie in ein feines weisses Pulver verwandelt war.

Dasselbe wurde an der Luft getrocknet und wiederum analysiert.

Es ergab:

1. Angewandte Substanz 0,3775
   CO_2 0,6825 = 55,11%
   H_2O 0,1955 = 5,801%
2. Verbrennung durch Oxydation auf nassem Wege mit Chromsäure nach Messinger
   0,112 Substanz gaben 0,2245 CO_2 = 54,65%
3. 0,107 Substanz gaben bei 18° und 751 mm Druck 20,2 ctm Stickstoff = 21,46%
4. 0,3065 Substanz gaben 0,1285 $Mg_2P_2O_7$ = 11,79%.

Mithin:

	Gefunden:		Berechnet:
C	55,11	54,65%	54,96
H	5,801		5,73
N	21,46		21,33
P	11,79		11,83
O	—		6,107.

Diese Zahlen führen zu der Formel:

$$\begin{matrix} C_6\,H_5\,NH\,NH \\ C_6\,H_5\,NH\,NH \end{matrix}\!\!>\!P = OH$$

so dass also das Hydrazid der phosphorigen Säure gebildet war.

Dasselbe kann sich aber erst durch Behandeln mit Wasser bilden und zwar auf dreierlei Weise.

1. aus einem Körper:

$$\begin{matrix} C_6\,H_5\,NH\,NH \\ C_6\,H_5\,NH\,NH \end{matrix}\!\!>\!P - Cl$$

unter Bildung eines Molecüls Salzsäure

2. aus

$$\begin{matrix} C_6\,H_5\,NH\,NH \\ C_6\,H_5\,NH\,NH \\ C_6\,H_5\,NH\,NH \end{matrix}\!\!>\!P$$

durch Abspalten eines Molecüls Phenylhydrazin

3. aus

$$\begin{matrix} C_6\,H_5\,NHN \\ C_6\,H_5\,NH\,NH \end{matrix}\!\!>\!P$$

unter Aufnahme eines Molecüls Wasser.

Bei weiteren Versuchen, den zuerst gebildeten zähen Körper zu identificiren, ergab sich nun folgendes.

Der zähe Körper ergibt nach dem Kochen mit verdünnter Salpetersäure auf Zusatz von Silbernitrat keine Trübung. Er ist also chlorfrei und Körper Nr. 1 ausgeschlossen.

Das dargestellte Hydrazid verlangt zu seiner Bildung fünf Molecüle Phenylhydrazin. Bildet sich nun erst Körper Nr. 2, so ist die Anwendung von sechs Molecülen erforderlich, wovon das sechste bei dem Behandeln mit Wasser wieder frei wird. Bei einer weiteren Darstellung nahm ich nun fünf Molecüle mit einem Überschuss von 0.5 gr Phenylhydrazin; der abfiltrirte Äther enthielt eben diesen Überschuss. Die

mit Wasser behandelte zähe Masse gab nur unwägbare Mengen Phenylhydrazin ab. Aus diesen beiden Thatsachen ergibt sich, dass auch Körper Nr. 2 nicht gebildet sein konnte und alo Körper Nr. 3 in der That derjenige ist, der zuerst entsteht. Derselbe ist das Hydrazid-Hydrazon der phosphorigen Säure, der sich mit Wasser in das Hydrazid verwandelt:

$$\begin{matrix} C_6H_5NHN \\ C_6H_5NHNH \end{matrix} \!\!> P + H_2O =$$

$$\begin{matrix} C_6H_5NHNH \\ C_6H_5NHNH \end{matrix} \!\!> POH$$

Für das Hydrazid-Hydrazon lässt sich auch noch die Formel

$$\begin{matrix} C_6H_5N - NH \\ \diagdown \quad \diagup \\ P - NH - NHC_6H_5 \end{matrix}$$

aufstellen, doch ist nicht diese, sondern die oben genannte richtig, wie dies später beschriebene Versuche mit Phosphenylchlorid ergeben, durch welche ich den analogen Körper

$$\begin{matrix} C_6H_5NHN \\ C_6H_5 \end{matrix} \!\!> P$$

erhielt, dessen Constitutionsformel wiederum durch erfolgreiche Versuche mit Benzylphenylhydrazin und Phosphenylchlorid bewiesen wurde.

Dihydrazid der phosphorigen Säure.

$$(C_6H_5NHNH)_2PH$$
$$O.$$

Die Eigenschaften dieses Körpers sind teilweise schon oben erwähnt. Er bildet ein feines gelbweisses Pulver, das sich in Chloroform, Essigester und Alkohol leicht, nicht in Benzol, Äther, Petroleumäther auflöst.

Deutlich krystallisirt lässt sich das Hydrazid nicht erhalten. Es hat einen schwachen Phosphingeruch, der sich auch nach längerem Aufbewahren nicht verliert, und zersetzt sich bei 80° langsam, um bei 92° in eine hellblasige Masse überzugehen. *Fehlings* Lösung reduciert es schon in der Kälte. Mit Säuren spaltet es sich unter Wasseraufnahme glatt in phosphorige Säure und Phenylhydrazin. Gegen Alkalien ist es sehr beständig und wird erst durch lange anhaltendes Kochen mit demselben gespalten.

Die nach obiger Methode erhaltene Ausbeute ist wegen der geringen Löslichkeit der erst entstehenden zähen Verbindung in Chloroform sehr klein. Man erhält die besten Resultate, wenn man den Körper entsprechend dem S. 12 angegebenen auf folgende Art und Weise darstellt.

Nachdem die stark abgekühlten, verdünnten Reagentien vermischt sind, destilliert man (wegen des starken Stossens langsam) den Äther ab und lässt die zurückbleibende weisse Masse trocken werden. Dann reibt man dieselbe, da sie sich mit Wasser schwer benetzt, zuerst mit geringen Mengen desselben zu einer Art Emulsion an und bringt diese unter allmälichem Zusetzen von Wasser auf's Filter und wäscht so lange mit kaltem Wasser aus, bis das Filtrat keine Chlorreaktion mehr gibt. Der Filterrückstand wird an der Luft getrocknet, in Chloroform gelöst und aus diesem durch Petroleumäther gefällt. Das ausgeschiedene Pulver wird dann so lange, (aber nicht länger) mit kaltem Wasser hingestellt, bis es leicht zerreiblich geworden ist. Auf diese Art und Weise erhält man aus zwanzig Gramm Phenylhydrazin eine Ausbeute von sechs Gramm, während dieselbe beim Ausziehen mit Chloroform oder

Behandeln mit warmem Wasser nur anderthalb Gramm betrug. Wie bereits erwähnt, geht in das wässrige Filtrat ausser salzsaurem Phenylhydrazin noch ein phosphorigsaures Salz über, das, seinen Reactionen zufolge phosphorigsaures Phenylhydrazin sein musste, nebst geringen Mengen eines phosphorsauren Salzes. Letzteres ist phosphorsaures Ammoniak und wird durch Alkohol von dem Hydrazinsalz getrennt, in welchem das Ammoniumphosphat nicht löslich ist. Bei den Versuchen, die phosphorige Säure nachzuweisen, zeigte es sich, dass Phenylhydrazin in salzsaurer Lösung kein Quecksilberchlorid reduciert, sich so also phosphorige Säure neben Phenylhydrazin nachweisen lässt. Dieses phosphorigsaure Salz, in welches auch das Dihydrazid bei längerem Stehen mit Wasser übergeht ist immer noch mit Spuren phosphorsaurem Salz verunreinigt. Es schmilzt bei 115° nicht ganz klar.

0,157 Substanz gaben 20 ccm Stickstoff bei 751 mm Druck und 18°

Gefunden	Berechnet
14,58	14,79.

Es lag also das saure Salz der phosphorigen Säure vor:

$$C_6 H_5 NH NH_2 H_3 PO_3.$$

Zur sicheren Constatierung untersuchte ich die noch nicht bekannten Phenylhydrazinsalze der phosphorigen Säure, um diese mit dem von mir erhaltenen Produkt vergleichen zu können. Der Vollständigkeit halber stellte ich auch die Hydrazinsalze der Phosphorsäure dar. Alle diese Salze wurden erdurch Vermischen der berechneten Mengen Phenylhydrazin mit der Säure, worauf das Gemisch mit Wasser

verdünnt einige Zeit auf dem Wasserbad erhitzt wurde. Die leicht auskrystallisierenden Salze wurden durch Umkrystallisieren gereinigt.

1. Saures phosphorigsaures Phenylhydrazin

$C_6 H_5 NH NH_2 H_3 PO_3$.

Schmelzpunkt 118°. Grosse spröde Krystallblätter, leicht löslich in Alkohol und Wasser. Bei der trockenen Destillation im Wasserstoffstrom erhält man kleine Mengen Phenylphosphin und reichlich Anilin.

0,318 Substanz gaben 41,3 ccm Stickstoff bei 18° und 746 mm Druck

Gefunden	Berechnet
14,79	14,73.

2. Neutrales phosphorigsaures Phenylhydrazin.

$(C_6 H_5 NH NH_2)_2 H_3 PO_3$.

Schmelzpunkt 121°; krystallisiert in weichen perlmutterartigen Blättchen, leicht löslich in Wasser und Alkohol.

0,156 Substanz gaben 26,2 ccm Stickstoff bei 18° und 746 mm Druck

Gefunden	Berechnet
19,18	18,79

3. Saures phosphorsaures Phenylhydrazin (primäres).

$C_6 H_5 NH NH_2 H_3 PO_4$

dehnt sich bei 155—160 unter Abscheidung eines festen Körpers zu einer blasigen Masse aus. Leicht löslich in Wasser, schwerer in Alkohol. Bei längerem Liegen zersetzt es sich leicht.

0,3495 Substanz gaben 42,1 ccm Stickstoff bei 18° und 746 mm Druck

Gefunden	Berechnet
13,69	13,59.

4. Saures phosphorsaures Phenylhydrazin (sekundäres).

$(C_6 H_5 NH NH_2)_2 H_3 PO_4$.

Schmilzt bei 154° unter Zersetzung. Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol. Krystallisiert in kleinen gelbweissen Blättchen.

0,179 Substanz gaben 28,1 ccm Stickstoff bei 18° und 747 mm Druck

Berechnet	Gefunden
17,91	17,83.

5. Neutrales phosphorsaures Phenylhydrazin.

$(C_6 H_4 NH NH_2)_3 H_3 PO_4$.

Schmilzt bei 158° unter Zersetzung. Leicht löslich in Wasser, sehr schwer in Alkohol. Krystallisiert in seidenglänzenden Blättchen.

0,1395 Substanz gaben 24,6 ccm Stickstoff bei 16° und 729 mm Druck

Berechnet	Gefunden
19,90	19,71.

Der Vergleich dieser Salze mit dem obenerwähnten bestätigte, dass dasselbe das saure Salz der phosphorigen Säure ist.

Lässt man auf das Dihydrazid in Chloroformlösung Benzaldehyd einwirken und zwar auf ein Mol. des ersteren zwei Mol. des letzteren, so trübt sich die Lösung unter lebhafter Reaktion und nach kurzer Zeit

krystallisiert eine reichliche Menge Benzylidenphenylhydrazon aus. (Bei Anwendung von 2 gr : 0,8). Auch dies beweist die Richtigkeit der für das Dihydrazyd aufgestellten Formel nach der Gleichung:

$$(C_6H_5NH\,NH)_2\,POH + 2\,C_6H_5\,COH =$$
$$2\,C_6H_5NH\,.\,N:CH\,C_6H_5 + H_3PO_3$$

Concentriert man das Filtrat und setzt Alkohol zu, so scheidet sich ein amorphes grünlich weisses Pulver aus, das sich mit heissem Alkohol völlig auswaschen lässt und krystallinisch nicht zu erhalten ist.

Die Analyse ergab

0,2275 Substanz gaben 0,666 CO_2, 0,125 H_2O

0,122 „ „ 12 ccm Stickstoff bei 21° und 748 mm Druck

C = 79,89
H = 6,01
N = 11,12.

Das Benzylidenphenylhydrazon würde verlangen

C = 79,59
H = 6,12
N = 14,29.

Der amorphe Körper scheint demnach ein polymeres Benzylidenphenylhydrazon zu sein. Er schmilzt bei 179° zu einer zähgrünen Masse; da er sich so nicht rein erhalten liess, wurde er nicht weiter untersucht.

Versetzt man das Dihydrazid in Chloroform- oder Essigesterlösung mit gelbem Quecksilberoxyd, so macht sich eine starke, langandauernde Gasentwicklung bemerkbar. Filtrirt man nach dem Aufhören derselben die Lösung ab und lässt dieselbe verdunsten, so bleibt eine spröde, rothe, glasartige Masse zurück, welche sich leicht in Chloroform und Essigester, schwerer in

Alkohol, nicht in Äther und Benzol löst. Sie schmilzt bei 94—95°.

Die Analyse ergab

C, H: 0,306 Substanz gaben 0,4965 CO_2, 0,135 H_2O

N: 0,203 Substanz gaben 25,5 ccm Stickstoff bei 21° und 748 mm Druck

P: 0,2865 Substanz gaben 0,120 $Mg_2P_2O_7$.

Mithin C = 44,24%
H = 4,90%
N = 14,14%
P = 11,81%.

Auch hier mussten weitere Untersuchungen unterbleiben, da nicht zu constatieren war, ob ein einheitlicher Körper vorliege.

Eine Methylirung des Dihydrazids gelang nicht, da durch Einwirkung von Jodmethyl unter den verschiedensten Bedingungen stets eine weitgehende Zersetzung eintrat unter Abspaltung von Monomethylammoniumjodid.

0,133 Substanz geben 0,1955 Jodsilber

Berechnet	Gefunden
79,80%	79,51%.

Um das Verhalten eines ausgesprochenen Säurechlorids gegen Phenylhydrazin kennen zu lernen, untersuchte ich die Einwirkung von Phosphoroxychlorid und Phosphorsulfochlorid. Hier wurden in beiden Fällen direct die Hydrazide erhalten.

Phenylhydrazid der Orthophosphorsäure: Phosphorylphenylhydrazid.

C_6H_5NHNH
C_6H_5NHNH—PO
C_6H_5NHNH

Lässt man auf sechs Molecüle Phenylhydrazin ein Molecül Phosphoroxychlorid einwirken in der Weise, dass beide Reagentien in stark abgekühltem Zustand mit wasserfreiem Äther verdünnt, langsam mit einander vermischt werden, so scheiden sich grosse Mengen einer weissen, flockigen Masse aus. Der abfiltrirte Äther enthält nur Spuren Phenylhydrazin. Die zurückbleibende weisse Masse wird mit Wasser auf dem Wasserbad erwärmt und auf dem Filter mit warmen Wasser so lange ausgewaschen, bis alles salzsaure Phenylhydrazin in Lösung gegangen ist. Der getrocknete Rückstand löst sich leicht in Alkohol und Essigester und krystallisiert aus beiden in kleinen weissen filzigen Nadeln aus, die sich bei längerem Liegen an der Luft leicht bräunen.

Die Analyse derselben ergab:

C, H 0,2675 Substanz gaben 0,5755 CO_2, 0,129 H_2O.

P 0,548 „ „ 0,170 $Mg_2P_2O_7$

N 0,1305 „ „ 25,5 ccm Stickstoff bei 15° und 751 mm Druck.

Demnach

	Gefunden	Berechnet
C	58,65	58,69
H	5,35	5,71
N	22,72	22,82
P	8,807	8,42
O	—	4,35.

Das Phosphorylphenylhydrazid löst sich leicht in Alkohol und Essigester, nicht in Chloroform, Äther, Benzol. Es schmilzt bei 196° zu einer zähen Masse.

Gegen heisses Wasser ist es äusserst beständig, zersetzt sich aber vollständig beim Kochen mit Alkalien.

Mit Säuren spaltet es sich glatt in Phosphorsäure und Phenylhydrazin.

Fehlings Lösung reduciert es erst beim Erwärmen. Durch Erhitzen mit Jodmethyl wird es nicht verändert. Durch Einwirkung von Benzaldehyd wird es glatt in Benzylidenphenylhydrazon und Phosphorsäure gespalten.

Bringt man Phosphorylphenylhydrazid analog dem Dihydrazid der phosphorigen Säure mit Quecksilberoxyd zusammen, so bleibt nach dem Abfiltriren und Verdunsten eine rothe schmierige Masse zurück, die nicht fest zu erhalten ist.

Mit Essigsäurenehydrid geht es in Monacetylphenylhydrazin unter Abspaltung von Phosphorsäure über.

Phosphoryltolylhydrazid.

$$\begin{matrix} CH_3\,C_6\,H_5\,NH\,NH \\ CH_3\,C_6\,H_5\,NH\,NH\!-\!PO \\ CH_3\,C_6\,H_5\,NH\,NH \end{matrix}$$

wird analog dem vorherigen Körper aus frisch destilliertem Tolylhydrazin durch Einwirkung von reinem Phosphoroxychlorid erhalten.

Die Analysen ergaben:

N 0,144 Substanz gaben bei 22° und 742 mm Druck 26,5 ccm Stickstoff

P. 0,332 Substanz gaben 0,086 $Mg_2\,P_2\,O_7$

Also

	Gefunden	Berechnet
N	20,305	20,31
P	7,35	7,61.

Der Körper krystallisiert in feinen weissen Nadeln, die sich an der Luft schnell gelb färben.

Er schmilzt bei 189°.

Phenylhydrazid der Sulfophosphorsäure.

$$\begin{array}{l} C_6\,H_5\,NH\,NH \diagdown \\ C_6\,H_5\,NH\,NH — PS. \\ C_6\,H_5\,NH\,NH \diagup \end{array}$$

Sulfophosphorylphenylhydrazid.

Lässt man analog den bisherigen Darstellungen auf sechs Molecüle Phenylhydrazin ein Molecül Phosphorsulfochlorid (dargestellt aus Phosphorchlorür durch Erhitzen mit überschüssigem Schwefel im Druckrohr und frisch destilliert) einwirken, so erhält man ebenso eine krystallinische Masse, die nach hinreichendem Auswaschen mit Wasser ein feines weisses Pulver hinterlässt. Dasselbe bildet aus Essigester umkrystallisiert, feine weisse sternförmig gruppierte Nadeln, die sich leicht in Alkohol und Essigester, nicht in Chloroform, Äther und Benzol lösen.

Häufiges Umkrystallisieren ist jedoch zu vermeiden, da allmälich Schwefel in Form von Schwefelwasserstoff austritt, und eine entsprechende Menge Sauerstoff aufgenommen wird.

Die Analysen ergaben:

C, H 0,365 Substanz gaben 0,746 CO_2, 0,178 H_2O

N 0,1355 „ „ bei 17° und 729 mm Druck 26,6 ctm Stickstoff

P. 0,441 geben 0,1245 $Mg_2P_2O_7$

S. 0,187 geben 0,1015 $BaSO_4$.

Mithin	Gefunden	Berechnet
C	55,75	56,16
H	5,41	5,46
N	21,83	21,84
P	8,00	8,19
S	7,96	8,32.

Der Körper schmilzt bei 154°. Mit Wasser erhitzt gibt er den Schwefel als Schwefelwasserstoff ab, unter Aufnahme einer entsprechenden Menge Sauerstoff. Mit Säuren spaltet er sich glatt und zersetzt sich beim Kochen mit Alkalien.

Mit Essigsäureanhydrid behandelt, geht er beim Eindampfen mit Wasser in Monacetylphenylhydrazin über, unter Abscheidung von Phosphoriger-, Phosphor- und Schwefelsäure.

Wendet man wie oben statt der Phenylverbindung, Tolylhydrazin an, so erhält man Sulfophosphoryltolylhydrazin. Dasselbe ist aber sehr unbeständig, gibt leicht Schwefelwasserstoff ab und ist nach zweimaligem Umkrystallisiren bereits vollständig frei von Schwefel.

Einwirkung von Phosphenylchlorid auf Phenylhydrazin.

Die Einwirkung des Phosphenylchlorids auf Phenylhydrazin verläuft im allgemeinen ähnlich der des Phosphorchlorürs. Auch hier wandte ich auf ein Molecül (vollständig von freiem Phosphor befreites und wasserhelles) Phosphenylchlorid vier Molecüle Phenylhydrazin an, um das Hydrazid zu erhalten. Hierbei nun schied sich in Äther nicht eine dicke, krystallinische Masse aus, sondern mehr ein lockeres weisses Pulver, von dem sich der Äther leicht abfiltriren liess. In diesem Äther schieden sich schon nach wenigen Minuten kleine Krystallnadeln aus, die jedoch noch nicht gänzlich chlorfrei waren. Die Vermuthung, dass die Reaction nicht völlig zu Ende gewesen und nachher noch im Filtrat eine Umsetzung stattgefunden habe, erwies sich als richtig, und ergab

ein erneuter Versuch, bei dem ich das Einwirkungsprodukt eine halbe Stunde stehen liess, dass der filtrirte Äther chlorfrei war. Nach Verlauf von drei bis vier Stunden schied sich aus dem Filtrat eine Menge feiner Krystallnadeln aus, die abfiltrirt durch andauerndes Abwaschen mit Äther sich vom anhängenden Phenylhydrazin befreien liesen. Beim Concentrieren des Filtrats durch Abdestillieren des grössten Teiles des Äthers schied sich nebst freiem Phenylhydrazin noch eine grössere Menge der neuen Substanz aus, die ebenso wie oben rein erhalten wird.

Die Analysen ergaben:

C, H: 0,174 Substanz gaben 0,428 CO_2, 0,0813 H_2O

C, H: 0,2885 „ „ 0,7085 CO_2, 0,139 H_2O

N: 0,254 „ „ 30,4 ctm Stickstoff bei 738 mm Druck und 18°

Desgleichen 0,128 15 ctm bei 743 mm Druck und 20°

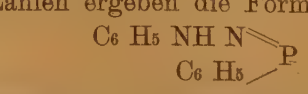
P) 0,325 Substanz gaben 0,1685 $Mg_2S_2O_7$

0,1875 „ „ 0,09705.

Demnach sind

	Gefunden		Berechnet
C =	66,96	67,07	67,29
H =	5,34	5,27	5,14
N =	13,4	13,1	13,08
P =	14,68	14,71	14,71.

Diese Zahlen ergeben die Formel:



Die Einwirkung des Phosphenylchlorides ist demnach in sofern übereinstimmend mit derjenigen des Phos-

phorchlorürs auf Phenylhydrazin, als in beiden Fällen ein Hydrazon entsteht, jedoch mit dem Unterschied, dass hier eine gut charakterisierte, beständige Verbindung vorliegt, während das Hydrazid-Hydrazon der phorphorigen Säure erst durch Wasser in eine solche und zwar in das Dihydrazid übergeführt wird.

Obiges Hydrazon ist als das der phosphenyligen Säure

$$C_6H_5PO\begin{matrix}H\\OH\end{matrix}$$

aufzufassen und zwar entsprechend folgender Gleichung, als deren Anhydroverbindung

$$C_6H_5P\begin{matrix}H\\OH\\\|\\N-NHC_6H_5\end{matrix} = C_6H_5P\begin{matrix}\\\|\\N-NHC_6H_5\end{matrix} + H_2O$$

Zu obigen Analysen ist zu bemerken, dass vorliegendes Hydrazon sehr schwer verbrennt, und erst Analysen mit Platinmöhr zu richtigen Resultaten führten. Noch schwieriger sind die Phosphorbestimmungen. Mit Brom und Wasser ist eine vollständige Zersetzung nicht zu erzielen. Beim Einschliessen der Substanz mit rauchender Salpetersäure explodierte das Rohr bereits in der Kälte und ebenso traten störende explosionsartige Erscheinungen auf beim Schmelzen des Körpers mit Soda und Salpeter im Platintiegel.

Erst beim langsamen Eintragen des Hydrazons in die heisse Schmelze gelangte ich zu einem richtigen Resultat.

Hydrazon der phosphenyligen Säure

$$C_6H_5NH-N=P\begin{matrix}\\\\C_6H_5\end{matrix}$$

Phosphenyl-Phenyl-Hydrazon.

Der Körper krystallisiert aus Essigester in kleinen harten Blättchen. Schmelzpunkt klar und glatt bei 152°.

Er reduciert *Fehlings* Lösung erst beim Erhitzen und hat einen durchdringenden Geruch nach Phenylphosphin, der sich auch nach langem Liegen nicht verliert. Das Hydrazon löst sich leicht in Chloroform, schwer in Äther, Alkohol und Essigester. Mit Säuren spaltet es sich glatt in Phenylhydrazin und Phosphenylige Säure (nachgewiesen durch Eisenchlorid); beständiger ist es gegen Alkalien, mit denen es sich erst nach längerem Kochen zersetzt.

Kocht man Phosphenyl-Phenylhydrazon längere Zeit mit Wasser, so geht es nach und nach in Lösung über und es krystallisiert aus der filtrirten nicht allzu verdünnten Lösung bald ein Salz aus

$$C_6 H_5 P \begin{matrix} O \\ HO \end{matrix} H_3 N — NH C_6 H_5$$

auf welches ich weiter unten noch zurückkomme.

Bringt man das Hydrazon mit Quecksilberoxyd zusammen und fügt (ohne zu lösen) Essigester zu, so entwickelt sich lebhaft ein Gas, während die Verbindung langsam in Lösung geht. Beim Verdunsten bleibt eine rothe Flüssigkeit zurück.

Durch Einwirkung von Jodmethyl im Druckrohr zersetzt sich das Hydrazon vollständig unter Bildung von Methylammoniumjodid.

Bei der oben beschriebenen Darstellung blieb auf dem Filter eine weisse Krystallmasse zurück. Dieselbe wurde im Mörser mit Wasser angerieben und zur Entfernung des salzsauren Phenylhydrazin auf's Filter gebracht und so lange mit Wasser ausgewaschen, bis das Filtrat keine Chlorreaktion mehr gab.

Das hierbei zurückbleibende Pulver wurde in kochendem Chloroform gelöst, daraus krystallisiert und mit Äther abgewaschen.

Die Analysen ergaben

0,202 Substanz gaben		0,449 CO_2
		0,1155 H_2O
0,1635	„ „	0,073 $Mg_2P_2O_7$
0,234	„ „	29 ccm Stickstoff bei 21°
	748 mm Druck	

C = 60,60
H = 6,34
N = 14,88
P = 12,66.

Diese Zahlen stimmten auf keine der als möglich angenommenen Verbindungen, nämlich:

1. Phosphenylphenylhydrazon
2. $\begin{matrix} C_6H_5NHNH \\ C_6H_5NHNH \end{matrix} \!\!> P - C_6H_5$
3. $\begin{matrix} C_6H_5NHNH \\ C_6H_5 \end{matrix} \!\!> P - OH.$

Es lag daher der Gedanke nahe, dass hier ein Gemisch verschiedener Verbindungen vorliege, was die angestellten Versuche bestätigten. Behandelt man das Gemisch nämlich mit Chloroform in der Kälte, so löst sich ein Teil sehr leicht auf, während ein anderer zurückbleibt. Wiederholt man dies einige Mal, so erhält man die einzelnen Körper nahezu rein, und zwar ist der in Chloroform leicht lösliche Teil: Phosphenylphenyldrazon, der zurückbleibende das Hydrazid

$$(C_6H_5NHNH)_2 - P - C_6H_5.$$

Es ergibt sich dies aus folgenden Analysen:

I. Rückstand

	1 mal gereinigt Gefunden	2 mal gereinigt Gefunden	Berechnet für Formel 2.
C	1. 62,03	2. 66,63	67,08
H	3. 5,74	4. 6,34	5,90
P	5. 11,56	6. 9,83	9,78
N	7. 14,42	8. 17,01	17,39

1. 0,1495 geben 0,34 CO_2 2. 0,2605 = 0,6365 CO_2
3. „ „ 0,0775 H_2O 4. 0,2605 = 0,15 H_2O
5. 0,2135 „ 0,088 $Mg_2P_2O_7$
6. 0,239 „ 0,084 „
7. 0,199 „ 25,7 ctm Stickstoff bei 20° und 743 mm Druck
8. 0,131 „ 19,5 ctm Stickstoff bei 20° und 760 mm Druck.

Es schmilzt bei 140—160° zu einer zähen Masse.

II. Gelöster Körper.

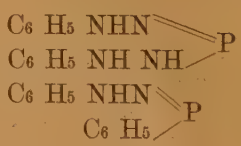
C, H 0,221 geben 0,54 CO_2, 0,105 H_2O
P. 0,303 „ 0,147 $Mg_2P_2O_7$
N. 0,1315 „ 15,6 ctm Stickstoff bei 21° und 752 mm Druck.

Also

Gefunden	Berechnet für Körper 1.
C = 66,60	67,29
H = 5,27	5,14
P = 13,85	14,71
N = 13,24	13,08.

Mit diesen beiden Körpern wurden weitere Versuche nicht angestellt, da es nicht gelang, dieselben so absolut rein zu erhalten.

Vergleicht man das oben beschriebene Phosphenylphenylhydrazon mit dem Hydrazid-Hydrazon der phosphorigen Säure, so zeigt sich nicht nur in ihrem Verhalten, sondern auch in ihrer Constitution grosse Ähnlichkeit.



Letztere Verbindung ist der erste gut charakterisierte Körper unter den bisher beschriebenen, in welchen zwei Wasserstoffe eines Molecüls Phenylhydrazin ersetzt sind.

Um nun den Beweis zu liefern, dass obige Formel die richtige ist und nicht folgende:

$$C_6H_5N-NH$$
$$\diagup$$
$$P-C_6H_5$$

wurde folgender Versuch angestellt

Einwirkung von Phosphenylchlorid auf Benzylphenylhydrazin.

Ich stellte nach der Methode von *A. Michaelis* hundert Gramm Natriumphenylhydrazin dar, und aus diesem durch Einwirken von Benzylchlorid: Benzylphenylhydrazin. Unter Anwendung von drei Molecülen dieser Base auf ein Molecüle Phosphenylchlorid brachte ich die Reagentien auf die zum öftern beschriebenen Methode zusammen und liess die Mischung eine Stunde stehen. Aus dem abfiltrierten Äther krystallisierten bald zahlreiche Nadeln aus und nach dem Abdestilliren des Äthers schied sich eine grosse Menge unreiner Krystalle ab. Dieselben waren jedoch noch stark chlorhaltig. Auch die durch nochmaliges Krystallisieren aus Chloroform erhaltenen Nadeln gaben noch Chlorreaktion und liessen sich mit Äther nicht abwaschen, wurden im Gegentheil dadurch schmierig. Es musste daher entweder eine chlorhaltige Verbindung vorliegen oder sich salzsaures Benzylphenylhydrazin in Chloroform lösen, und bei einem vorgenommenen Versuch ergab sich in der That, dass sich dasselbe in Chloroform zerfliesslich leicht löst.

Um die Verbindung rein zu erhalten, ergab sich folgende Methode als die beste. Man verfährt wie oben und wäscht die erhaltene Krystallmasse so lange mit Äther ab, bis sich alle Base gelöst hat. Der getrocknete Rückstand wird alsdann so lange mit kaltem Wasser behandelt, bis sich keine Chlorreaktion mehr ergibt. Aus dem wässrigen Filtrat krystallisiert auf Zusatz von Salzsäure reichlich salzsaures Benzylphenylhydrazin aus. Die Krystallisation des Rückstandes bietet nunmehr keine Schwierigkeit. In wenig Chloroform gelöst krystallisiert auf Zusatz von Äther die Verbindung in wenigen Minuten in klaren kleinen Krystallen vollständig aus; desgleichen aus Essigester. Der ursprüngliche Filterrückstand besteht nur aus salzsaurem Salz; in diesem Falle geht also die Verbindung quantitativ in den Äther über.

Die Analyse der trocknen Krystalle ergab:

C)	0,2265	gaben	0,6235 CO_2
H)			0,2 H_2O
P)	0,3	„	0,134 $Mg_2 P_2 O_7$
N	0,1915	„	15,8 ctm Stickstoff bei 22° und 740 mm Druck

mithin

	Gefunden	Berechnet
C	74,84	75,00
H	5,87	5,59
P	10,12	10,36
N	9,24	9,23

Die Zahlen treffen zu auf die Formel:

$$\begin{matrix} C_6 H_5 - N - C_7 H_7 - N \diagdown \\ C_6 H_5 \diagup \end{matrix} P$$

womit der Beweis geliefert ist, dass in beiden Hydrazonen die beiden Wasserstoffatome der Amidgruppe ersetzt sind.

Phosphenylbenzylphenylhydrazon.

$$C_6H_5N - C_7H_7N$$
$$C_6H_5 \diagup P$$

Der Körper schmilzt glatt bei 141°. Er ist leicht löslich in Alkohol. Essigester und Chloroform, schwerer in Äther, nicht in Chloroform. *Fehlings* Lösung reduciert er erst beim Kochen. Mit Säuren zerfällt er in feine Componenten ist dagegen Alkalien gegenüber auch beim Kochen sehr beständig. In kalter Salpetersäure löst er sich klar auf. Bei längerem Kochen mit Wasser geht er in ein Salz über, das den Schmelzpunkt 108° zeigt und mit dem später beschriebenen phosphenyligsauren Benzylphenylhydrazin identisch ist.

Phosphenyltolylhydrazon.

$$CH_3 - C_6H_4NHN \diagdown P$$
$$C_6H_5 \diagup$$

Diese Verbindung erhält man analog den beiden vorher beschriebenen, wenn man anstatt des Phenylhydrazins Tolylhydrazin anwendet. Die aus dem Äther krystallisierenden Nadeln, sind nach dem Abwaschen mit demselben rein. Sie sind klein und gelblich und schmelzen bei 162° unter Zersetzung. Durch Kochen mit Wasser gehen sie in das später beschriebene entsprechende Salz über.

Die Analysen ergaben:

C H	0,17	gaben	0,4250 CO_2 0,094 H_2O
P	0,469	„	0,2295 $Mg_2P_2O_7$
N	0,151	„	16,5 ctm Stickstoff bei 23° 755 mm Druck.

Mithin

	Gefunden	Berechnet
C	68,2	68,44
H	6,26	6,14
N	12,23	12,28
P	13,71	13,81

welche Zahlen auf oben angeführte Formel stimmen.

Wie ich bei der Einwirkung von Wasser auf die bisher genannten Hydrazone erwähnte, bilden sich durch Kochen mit demselben Hydrazinsalze der phosphenyligen Säure. Um dies sicher constatieren zu können stellte ich folgende Salze dar.

1. Phosphenyligsaures Phenylhydrazin.

$$C_6H_5NHNH_3O - \begin{matrix} O \\ P \\ H \end{matrix} - C_6H_5$$

Bringt man zu einer verdünnten Lösung von phosphenyliger Säure Phenylhydrazin, und zwar ein zu ein Molecül, so erstarrt das ganze momentan zu einer so dichten Krystallmasse, dass man das Gefäss ohne Verlust von Flüssigkeit umkehren kann. Im kochenden Wasser ist das Salz leicht löslich, krystallisiert aber bereits lange vor dem Erkalten wieder aus. Die Krystallisation ist so charakteristisch, dass sie als Reagens auf Phenylhydrazin sowohl als auf Phosphenylige Säure zu verwenden ist, umsomehr als weiter angestellte Versuche zeigen, dass auch salz- und essigsaures Phenylhydrazin momentan unter Bildung dieses Salzes zersetzt werden.

Die Analysen ergaben:

$$\begin{matrix} C \\ H \end{matrix} \; 0{,}198 \text{ gaben } \begin{matrix} 0{,}4165\ CO_2 \\ 0{,}1135\ H_2O \end{matrix}$$

P 0,385 geben 0,171 $Mg_2 P_2 O_7$
N 0,1485 „ 15 ccm Stickstoff
bei 22° 759 mm Druck.

Mithin

Gefunden	Berechnet
C 57,5	57,60
H 6,29	6,00
P 12,40	12,60
N 11,45	11,20

Die Verbindung ist also das Additionsprodukt und stimmt überein mit derjenigen, welcher durch Kochen von Phosphenylphenylhydrazon mit Wasser erhalten wurde. Das Salz krystallisiert in langen klaren Prismen und schmilzt bei 135°.

2. Phosphenyligsaures Tolylhydrazin

erhält man ebenso wie das vorige Salz bei Anwendung von Tolylhydrazin. Dasselbe ist ebenfalls identisch mit dem Salz, welches man aus Phosphenyltolylhydrazon durch Kochen mit Wasser erhielt. Es krystallisiert in feinen weissen Nadeln, die sich leicht in heissem Wasser und Alkohol lösen. Schmelzpunkt 148°.

0,182 Substanz gaben 17,4 ctm Stickstoff
bei 20° und 751 mm Druck.

Gefunden	Berechnet
10,73%	10,56%.

Es kommt diesem Salz also die Formel zu:

$$CH_3 C_6 H_4 NH NH_3 O \overset{O}{\underset{H}{P}} — C_6 H_5.$$

3. Tolylphosphinigsaures Phenylhydrazin

wird wie oben erhalten durch Einwirken von Tolylphosphinige Säure auf Phenylhydrazin. Leicht löslich

in heissem Alkohol, sehr schwer in kochendem Wasser. Es krystallisiert in feinen, klaren Nadeln aus der noch heissen Lösung.

0,1515 Substanz gaben 14,5 ctm Stickstoff bei 21° und 748 mm Druck.

Gefunden	Berechnet
10,68	10,56.

Die Verbindung hat also die Zusammensetzung

$$C_6 H_5 N.H NH_3 O P — C_6 H_4 CH_3.$$
$$H$$

und ist isomer mit dem vorhergehenden Salz.

Schmelzpunkt 161°.

4. Phosphenyligsaures Benzylphenylhydrazin

ist in Wasser leichter löslich und krystallisiert erst aus ziemlich concentrierter Lösung in langen klaren Prismen, die bei 108° schmelzen.

0,231 Substanz gaben 17,1 ctm Stickstoff bei 22° und 749 mm Druck.

Gefunden	Berechnet
8,26	8,23.

Die Analyse führt also zu der Formel

$$C_6 H_5 NC_7 H_7 NH_3 O P C_6 H_5$$
$$H$$

Einwirkung von Dimethylanilinphosphorchlorür auf Phenylhydrazin.

Ein Molecül reines Dimethylanilinphosphorchlorür wird in trockenem Benzol gelöst und drei Molecüle ebenfalls mit Benzol verdünntes Phenylhydrazin zugesetzt. Nach einstündigem Stehen wird das Benzol

abdestilliert, worauf sich eine mit Krystallen durchsetzte schmierige Masse von penetrantem Geruch ausscheidet. Die Krystalle mittels Äther von der schmierigen Masse zu befreien, gelingt nur unvollkommen. Setzt man ihr dagegen Alkohol (ungefähr die dreifache Menge) zu, so scheidet sich nach kurzer Zeit ein feines weisses Krystallpulver aus, das sich durch Abwaschen mit heissem Alkohol frei von Base und rein weiss erhalten lässt.

Die Analysen desselben ergaben:

C, H 0,18 gaben 0,402 CO_2, 0,0955 H_2O

P 0,3225 „ 0,131 $Mg_2P_2O_7$

N 0,1345 „ 17,8 ctm bei 21° 751 mm Druck

0,137 „ 18 ctm Stickstoff bei 20° 761 mm Druck.

	Gefunden	Berechnet
C	60,9	60,87
H	5,88	5,75
P	11,35	11,23
N	14,87 15,06	15,21.

Die Zahlen führen zu der Formel

$$C_6H_4\begin{cases} N(CH_3)_2 \\ P-NH\,NH\,C_6H_5 \\ HO \end{cases}$$

Es liegt also hier ein den Dihydrazid der phosphorigen Säure ähnliches Hydrazid vor. Wahrscheinlich bildet sich dasselbe erst durch Behandeln mit Alkohol aus der zähen Krystallmasse, welche wahrscheinlich das Hydrazon ist. Das Hydrazid schmilzt bei 179° unter Zersetzung. Es löst sich nicht in Äther und Chloroform, schwer in heissem Alkohol. Gegen Wasser und Alkalien ist es auch beim Kochen sehr

beständig. Leicht gelöst wird es von verdünnten Säuren, und aus dieser Lösung unter teilweiser Zersetzung durch Alkalien wieder gefällt.

Einwirkung von Arsenchlorür auf Phenylhydrazin.

Lässt man frisch destillirtes Arsenchlorür auf Phenylhydrazin einwirken, so tritt starke Einwirkung ein, welche jedoch nicht so heftig wie bei den Phosphorverbindungen ist. Sind die Reagentien nicht oder nur schwach verdünnt, so färbt sich die gebildete weisse Masse dunkel unter Abscheidung von metallischem Arsen. Unter Umständen wirkt also das Arsenchlorür ähnlich wie freies Chlor auf das Phenylhydrazin ein. Der Versuch wurde mit verdünnten Lösungen wiederholt und zwar unter Anwendung von einem auf sechs Molecüle. Die Einwirkung ging so gemässigt von statten. Der nach Beendigung der Einwirkung abfiltrirte Äther enthielt grössere Mengen freien Phenylhydrazins und zeigte die angestellte Berechnung, dass nicht sechs, sondern nur drei Molecüle Phenylhydrazin in Einwirkung treten, also keine Substitution, sondern nur eine Addition vorliegen konnte.

Die Analysen des getrockneten Rückstandes ergeben:

0,515 Substanz gaben 0,427 Chlorsilber
0,3335 „ „ 0,072 $As_2 S_3$.

Gefunden	Berechnet
Cl 20,52	20,99
As 13,17	14,85.

Eine nochmalige Darstellung mit den richtigen Mengen der Reagentien und unter Vermeidung jeder Spur von Feuchtigkeit ergab dasselbe Produkt, dessen

ätherisches Filtrat aber weder freies Phenylhydrazin noch Arsenchlorür enthielt.

Die erneuten Bestimmungen ergaben:

Cl 0,265 Substanz gaben 0,2265 Ag Cl
As 0,426 „ „ 0,1055 $As_2 S_3$.

Gefunden	Berechnet
Cl = 21,13	20,99
As = 15,08	14,85.

Die Versuche, durch Ausziehen mit Chloroform und Essigester ein etwa gebildetes Substitutionsprodukt zu gewinnen, verliefen resultatlos; ebenso ist die Verbindung in keinem andern Lösungsmittel unzersetzt löslich. Eine Substitutionsverbindung neben salzsaurem Phenylhydrazin ist also nicht anzunehmen, da sich eine solche, wie dies aus den bisher beschriebenen Darstellungen hervorgeht, in Chloroform oder Äther lösen würde. Die Verbindung löst sich klar in Wasser auf, es ist also kein metalliches Arsen zugegen und ist daher nur ein Additionsprodukt von der Formel

$$\begin{matrix} C_6 H_5 NH NH_2 - Cl \diagdown \\ C_6 H_5 NH NH_2 - Cl - As \\ C_6 H_5 NH NH_3 - Cl \diagup \end{matrix}$$

möglich.

Dasselbe färbt sich bei 190° schwarz um bei 236 sich vollständig zu zersetzen.

Es liegt hier also eine ähnliche Addition vor, wie sie das Arsenchlorür mit Ammoniak eingeht, indem sich ersteres mit Ammoniakgas zu einem festen weissen Körper verbindet von der Zusammensetzung

$$2\ As Cl_3 + 7\ NH_3.$$

Einwirkung von Borchlorid auf Phenylhydrazin.

Bor hat zu Stickstoff eine grosse Affinität und so liess sich erwarten, dass sich hierbei eine Substitutions-

verbindung bilden würde, bei welcher das Bor zum Stickstoff träte. Es geschieht dies jedoch nicht, sondern auch hier entsteht eine Additionsverbindung. Die ersten Versuche scheiterten in Folge der ausserordentlich grossen Empfindlichkeit des Borchlorids gegen Feuchtigkeit.

Folgende Methode erwies sich als die einzig ausführbare. Ich destillierte Chlorbor in ein weites halb mit trocknem Äther gefülltes und tariertes Glasrohr, und wog die überdestillierte Menge Chlorbor. In dieses Rohr wurde die berechnete Menge Phenylhydrazin (drei Molecüle auf eins) zugegeben. Unter schwachen Detonationen und lebhafter Erwärmung, welche die Anwendung einer Kaltemischung nothwendig machte, bildete sich ein Niederschlag, der sich so lange wieder auflöste als überschüssiges Chlorbor vorhanden war. Der nach beendigter Einwirkung abfiltrierte Äther enthielt weder Chlorbor noch Phenylhydrazin. Der gelblichweisse Rückstand löst sich klar in Wasser auf. Weder durch Chloroform noch Essigester gelingt es, die Verbindung zu lösen.

Eine Chlorbestimmung ergab

0,312 gaben 0,3035 Ag Cl.

Gefunden	Berechnet
24,05%	24,03%.

Es liegt also auch hier eine Addition vor, deren Formel lautet:

$$\begin{matrix} C_6H_5NHNH_2 - Cl \\ C_6H_5NHNH_2 - Cl - B. \\ C_6H_5NHNH_2 - Cl \end{matrix}$$

Die Verbindung zersetzt sich vollständig bei 242°.

Einwirkung von Siliciumchlorid auf Phenylhydrazin.

Reines, frisch destilliertes Chlorsilicium wurde in der öfters beschriebenen Weise und unter Vermeidung jeder Spur Feuchtigkeit einer ätherischen Phenylhydrazinlösung zugesetzt und zwar ein Molecüle auf sechs. Aus dem von der ausgeschiedenen Masse abfiltrirten Äther krystallisieren kleine gelbe Blättchen aus. Dieselben sind chlorfrei; mithin hat auch hier eine Substitution stattgefunden. Jeder Versuch jedoch, das krystallisierte Produkt zu lösen, scheiterte, indem sich dasselbe in Phenylhydrazin und Kieselsäure zersetzte. Das abfiltrirte und getrocknete Produkt zersetzte sich auch schon an der Luft. Eine nach eintägigem Liegen vorgenommene Bestimmung der organischen Substanz ergab: 35% und 65% Kieselsäure. Von weiteren Versuchen musste daher abgesehen werden.

Vergleicht man nun die beschriebenen Verbindungen, so zeigt sich, dass von den anorganischen Chloriden: Bor- und Arsenchlorid addieren. Es substituieren Chlorsilicium und die Phosphorchloride, jedoch liefern nur letztere beständige, gut charakterisierte Verbindungen. Phosphoroxychlorid und Phosphorsulfochlorid bilden Hydrazide, Phosphorchlorür ein Hydrazid-Hydrazon, welches mit Wasser in ein Hydrazid übergeht. Beständige, krystallisierte Hydrazone werden mit Phosphenylchlorid erhalten. Für ihre Eigenschaft als solche spricht nicht nur ihre Formel, sondern auch noch das Verhalten, welches *E. Fischer* für die organischen Hydrazone angiebt, dass sie nämlich gegen Alkalien beständiger sind als gegen Säuren, mit welchen sie in ihre Componenten zerfallen.